

УДК 66.096.5; 621.36; 661.666; 621.039.548.8

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА МОДЕЛЬ МИКРОТВЭЛА

Семейко К.В.

Институт газа НАН Украины, Киев, Украина

В Институте газа НАН Украины проведены исследования теплофизических особенностей процесса нанесения пироуглеродного защитного покрытия на модель микротвэла в реакторах с электротермическим псевдооживленным слоем.

На основе термодинамических расчетов определены оптимальные тепловые параметры процесса нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модели, которые благодаря своим физико-химическим характеристикам наиболее приближены микротвэлу (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , SiO_2).

В результате серии экспериментов на специально созданной лабораторной установке с электротермическим псевдооживленным слоем получены образцы моделей микротвэлов покрытых пироуглеродом.

Ключевые слова: атомная энергетика, микротвэлы, пироуглерод, электротермический псевдооживленный слой, пиролиз углеводородных газов.

ВВЕДЕНИЕ

Значимость проблемы обеспечения эксплуатационной безопасности действующих и проектируемых АЭС, тесно связанная с функционированием и развитием всего ядерного энергокомплекса, так же, как и ключевая роль атомной энергетики в энергообеспечении человечества, является неоспоримой [1]. Дальнейшие перспективы развития атомной энергетики в значительной степени зависят от обеспечения безопасности АЭС, как на рабочих режимах работы, так и в случае аварийных ситуаций, включая диверсии.

Одним из перспективных технических решений для увеличения безопасности АЭС является использование реакторных установок с микротвэлами (МТ). МТ - это топливная микросфера из делящегося под нейтронным облучением материала (диоксид урана, плутония, тория и др.) со слоями защитных покрытий, например, из пироуглерода различной плотности и структурного состояния, карбидов кремния и циркония, нитрида титана и др. [2]. Защитные покрытия на МТ ядерного реактора выполняют многоцелевые функции, основная из которых – удержание продуктов деления внутри частицы. Поэтому даже в случае разрушения корпуса реактора, МТ, разлетевшись по территории АЭС, будут блокировать выброс радиоактивных частиц в атмосферу, МТ можно будет собрать при помощи специальных механических устройств [3]. Преимущества применения МТ более детально рассматриваются в [4]. Топливо на основе МТ является основным для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР) [5]. Реакторы типа ВТГР относят к ядерным энергетическим системам IV поколения [6]. Одним из ключевых компонентов МТ является защитное пироуглеродное покрытие.

В течение ряда лет в Институте газа НАН Украины проводились исследования по получению пироуглеродных покрытий для различных целей, в том числе и для покрытий микротвэлов. В результате прове-

денных исследований по нанесению покрытий на модель МТ (кварцевый песок) наработаны партии пирокапсулированного материала с содержанием пироуглерода от 6 до 97%мас. [7, 8]. Следующим этапом исследований является нанесение пироуглеродного покрытия на модели, которые благодаря своим физико-химическим характеристикам наиболее приближены к микросферическому ядерному топливу.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты исследований, представленных в данной статье, основаны на разработанных теоретических и экспериментальных методах изучения теплофизических особенностей нанесения защитного пироуглеродного покрытия на различные модели микротвэлов. Для анализа эффективности термохимических процессов и режимов работы установки использовались термодинамические методы (программа «TERRA») и методы теории теплообмена.

Среди наиболее приближенных моделей по дисперсности и физико-химическим свойствам к микросферическому ядерному топливу выбраны следующие вещества: SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Сравнительная характеристика моделей микротвэлов в сравнении с прототипом приведена в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые физические свойства моделей микротвэлов

Вещество	Размер частичек, мм	ρ , г/см ³	Температура плавления, К
UO ₂ (прототип)	0,200–0,600	10,97	2875
SiO ₂	0,200–0,315	2,65	1983
Dy ₂ O ₃	0,315–0,630	7,80	2681
Gd ₂ O ₃	0,600	7,41	2693
Sm ₂ O ₃	0,400–0,500	8,35	2608

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ ПУТЕМ ПИРОЛИЗА МЕТАНА НА РАЗЛИЧНЫЕ МОДЕЛИ МИКРОТВЕЗЛОВ

Используя опыт предыдущих исследований, во избежание интенсивного сажеобразования во время процесса пиролиза метана, в систему добавляется азот.

В результате термодинамических расчётов был определён равновесный состав в системах: метан : азот : модель микровезла. Результаты расчётов при $p=0,1$ МПа приведены на рисунке 1.

Как показывают результаты расчёта, во всех случаях при температурах выше 1075 К метан разлагается на углерод и водород. Вначале углерод осаждается в виде сажи и пироуглерода, а и в дальнейшем выступает как восстановитель. SiO_2 при температурах выше 1675 К восстанавливается до SiC. Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , восстанавливаются до чистых металлов при температурах выше 2600 К, Sm_2O_3 восстанавливается до чистого металла при температурах выше 2400 К. Азот существенно не влияет на химический состав системы.

Обобщая результаты расчёта, следует отметить, что в качестве модели микровезла для нанесения высокоплотного и высокоплотного пироуглерода целесообразно использовать SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . Дальнейшее восстановление углеродом данных материалов до чистых элементов или карбидов может представить интерес для спецметаллургии, поскольку высокая чистота углерода образованного из газовой фазы и максимальных контакт фаз: «сердцевина-пироуглерода» обеспечивает как высокую чистоту образованных веществ, так и их рациональное использование.

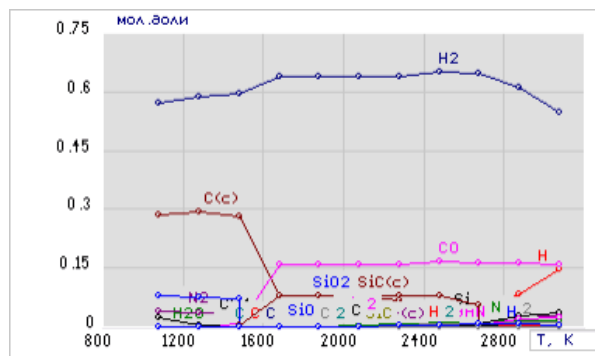
ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Для исследования теплофизических особенностей процесса нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модель микровезлов специально создан реактор с электротермическим псевдоожиженным слоем (ЭТПС) (рисунок 2).

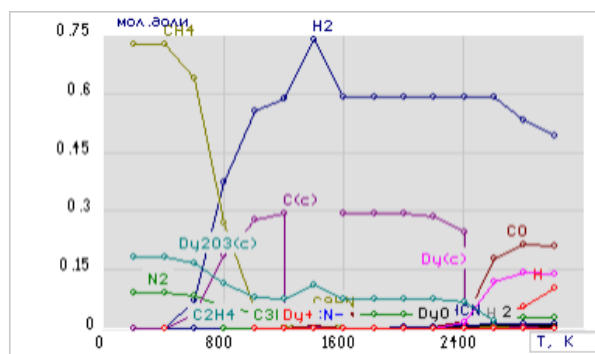
Реактор работает следующим образом: через штуцер 7 в газораспределительную решетку 6 подают смесь метана и азота, которые поступают в псевдоожиженный слой 8, состоящий из образцов модели микровезла. Реакционную зону реактору нагревают путем пропускания тока через никель-хромовую обмотку (нагреватель) 4, температуру измеряют термопарой 9. Выгружают обработанный материал в специальный термостойкий цилиндр наклоном реактора

Внешний вид реактора приведен на рисунке 3.

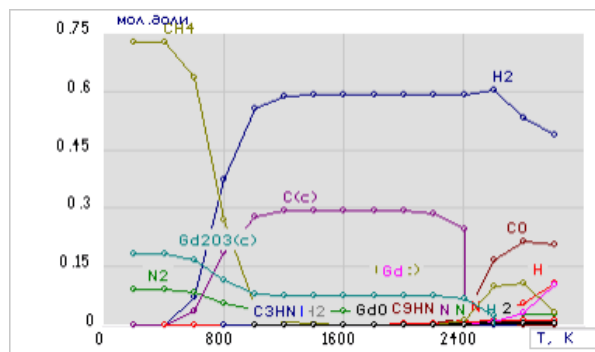
На рисунке 4 представлена принципиальная технологическая схема установки с реактором ЭТПС для нанесения защитного пироуглеродного покрытия.



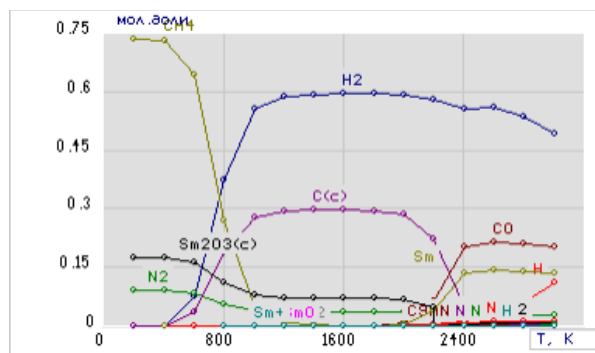
а)



б)



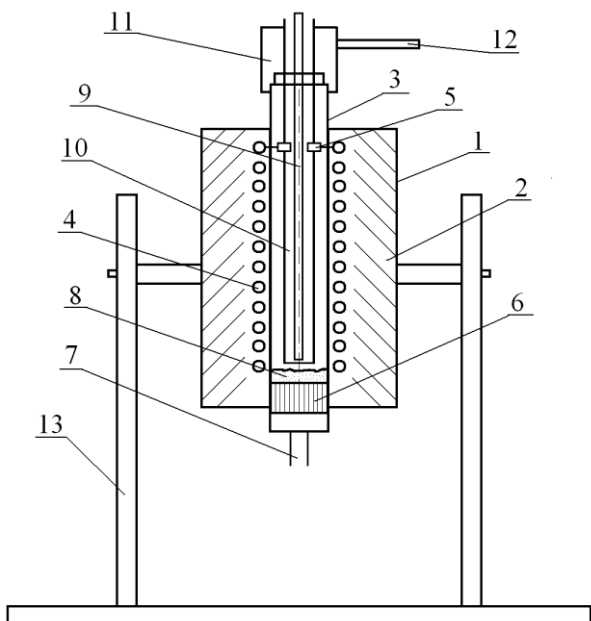
в)



г)

Рисунок 1. Равновесные кривые в системах: « $SiO_2 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0,5$ » (а), « $Dy_2O_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0,5$ » (б), « $Gd_2O_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0,5$ » (в), « $Sm_2O_3 : CH_4 : N_2 = 1 : 4 : 0,5$ » (г)

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ
ЗАЩИТНОГО ПИРОУГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА МОДЕЛЬ МИКРОТВЭЛА**

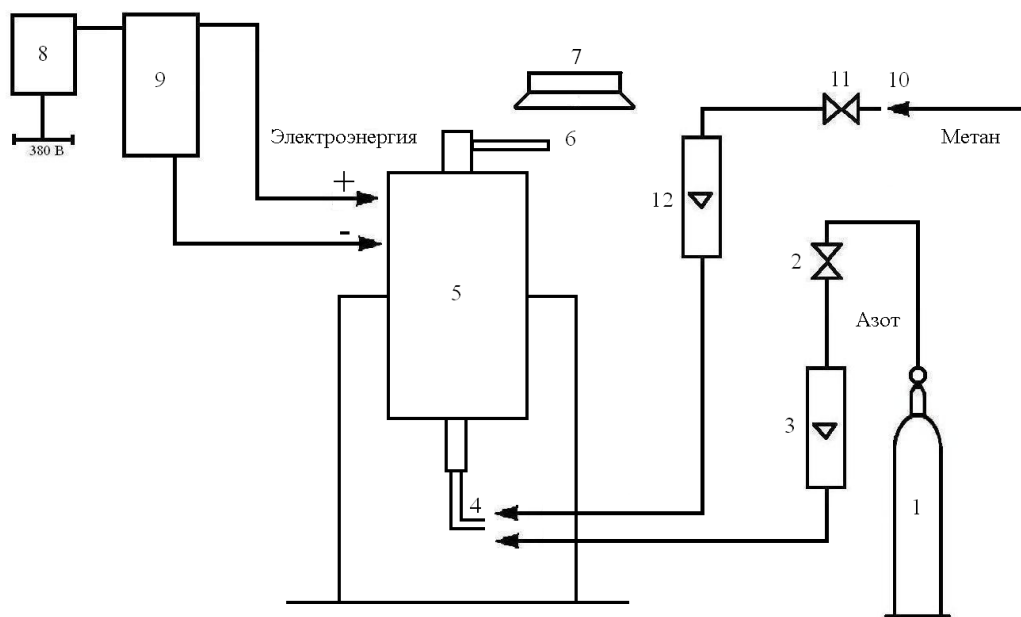


1 – внешний кожух, 2 – теплоизоляция, 3 – кварцевая трубка, 4 – нагреватель, 5 – клеммы нагревателя, 6 – газораспределительная решетка, 7 – штуцер для подвода газа, 8 – псевдооживленный слой, 9 – термопара, 10 – защитный кожух для термопары, 11 – верхняя крышка, 12 – штуцер для выхода газа, 13 – подставка

Рисунок 2. Схема реактора с ЭТПС для нанесения защитного пироуглеродного покрытия



Рисунок 3. Внешний вид реактора с ЭТПС для нанесения защитного пироуглеродного покрытия



1 – баллон с азотом, 2, 11 – вентили, 3, 12 – ротаметры, 4 – штуцер для подвода газа, 5 – реактор ЭТПС, 6 – штуцер для выхода газа, 7 – вытяжка, 8 – щит управления, 9 – силовой трансформатор, 10 – линия магистрального природного газа

Рисунок 4. Принципиальная технологическая схема установки с реактором ЭТПС для нанесения защитного пироуглеродного покрытия

Установка работает следующим образом: азот из баллона 1 и через вентиль 2 и ротаметр 3 поступает в реактор 5. Нагрев реактора осуществляется через силовой трансформатор 9. После выхода на температурный режим из магистрального газопровода 10 че-

рез вентиль 11, ротаметр 12 и штуцер 4 в реактор 5 подают метан, постепенно замещая азот. Расход азота и метана измеряют ротаметрами 3 и 12 соответственно.

В таблице 2 приведены основные рабочие технологические параметры установки

Таблица 2. Значение рабочих параметров установки с реактором ЭТПС для нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модели микровэла

Название параметра	Единицы измерения	Значение или диапазон измерения
Масса загрузки	кг	0,001–0,003
Тип электрического тока		выпрямленный
Сила тока	А	1–20
Напряжение	В	30–90
Температура процесса	К	1074–1174
Время обработки материала	ч	1–2
Расход азота	м ³ /ч	0,001–0,005
Расход метана	м ³ /ч	0,02–0,04

Расчет количества теплоты, необходимой для проведения процесса, определяли из следующего балансового уравнения:

$$\begin{aligned}
 Q_{0Tz\text{проп.}} = & 2[G_A \cdot C_A(T_z) \cdot (T_z - T_{0A}) \cdot k + \\
 & + G_{CH_4} \cdot C_{CH_4}(T_z) \cdot (T_z - T_{0CH_4}) \cdot k] + \\
 & + G_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4}(T_z) \times \Delta H_{298CH_4} + \\
 & + \frac{m_{ш} \cdot C_{ш}(T_z) \cdot (T_z - T_{0ш})}{\tau} \cdot k + \\
 & + \frac{T_z - T_0}{\frac{L_1}{\lambda_{кс} \cdot F_1} + \frac{L_2}{\lambda_{мс} \cdot F_2}},
 \end{aligned} \quad (1)$$

где T_z – температура процесса, К; $Q_{0Tz\text{проп.}}$ – количество теплоты, которую необходимо внести в реактор для проведения процесса при T_z , Вт; G_A – расход азота, м³/год; G_{CH_4} – расход метана; $C_A(T_z)$ – теплоёмкость азота в зависимости от температуры процесса, кДж/м³·К; $C_{CH_4}(T_z)$ – теплоемкость метана в зависимости от температуры процесса, ккал/м³·К; k – коэф-

фициент перевода кДж/год в Вт; T_{0A} – исходная температура азота, К; T_{0CH_4} – исходная температура метана, К; $T_{0ш}$ – исходная температура загружаемой шихты, К; T_0 – температура внешней среды, К; ΔH_{298CH_4} – теплота образования метана, кДж/кг; $m_{ш}$ – масса загружаемой шихты, кг; $C_{ш}(T_z)$ – теплоёмкость шихты в зависимости от температуры процесса, кДж/кг·К (поскольку вес навески шихты достаточно мал, в расчете применяется среднее арифметическое значение теплоемкостей SiO₂, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃); L_1, F_1 – длина и площадь стенки реактора изготовленного из кварцевого стекла, м и м² соответственно; $\lambda_{кс}$ – теплопроводность кварцевого стекла, Вт/м·К; L_2, F_2 – длина и площадь теплоизоляции изготовленной из термостойкой ваты, м та м² соответственно; $\lambda_{мс}$ – теплопроводность термостойкой ваты, Вт/м·К; τ – время обработки шихты, ч.

Результаты расчета представлены пунктирной линией на рисунке 7.

Экспериментальные значения количества введенной теплоты ($Q_{0Tz\text{эксп.}}$) для реакторов с ЭТПС определяется по вольт-амперной характеристике (электрической мощности):

$$Q_{0Tz\text{эксп.}} = I_{Tz\text{эксп.}} \cdot U_{Tz\text{эксп.}}, \quad (2)$$

где $I_{Tz\text{эксп.}}$, $U_{Tz\text{эксп.}}$ – соответственно сила тока, А и напряжение, В, которые измерялись по реальным показателям вольтметра амперметра во время экспериментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследований были выбраны образцы следующих материалов: SiO₂, Dy₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃. Внешний вид образцов приведен на рисунке 5.

Динамика нагрева реактора в процессе нанесения пироуглеродного покрытия на SiO₂, Sm₂O₃, Gd₂O₃ и Dy₂O₃ показана на рисунке 6.



Рисунок 5. Внешний вид моделей микровэлов

После достижения температур выше 1300 К начинается резкое понижение температуры, что объясняется расходом теплоты на преодоление эндотермических эффектов процесса пиролиза метана (расщеплением метана на водород и пироуглерода).

На рисунке 7 приведены сопоставления расчетных и экспериментальных значений тепловой мощности.

Согласно рисунку 1, отслеживается динамика совпадения расчетного значения и экспериментальных данных. Среднее отклонение составляет 10–12%, что свидетельствует о корректности расчета.

На рисунке 8 приведены результаты тепловизионного измерения потерь теплоты при прохождении процесса.

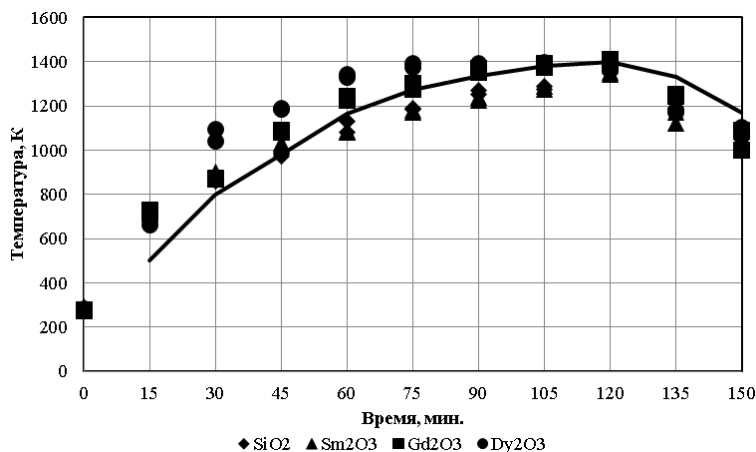


Рисунок 6. Динамика нагрева реактора ЭТКС во время процесса нанесения пироуглеродного покрытия

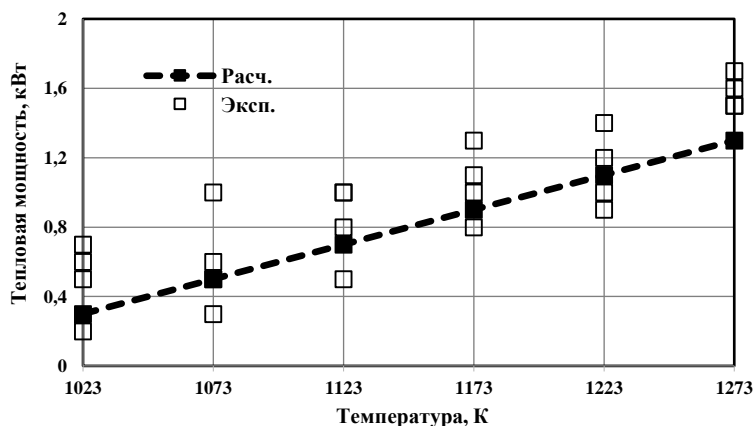


Рисунок 7. Сопоставление расчетного значения количества теплоты, необходимого для проведения процесса нанесения пироуглеродного покрытия на модели микровэлов

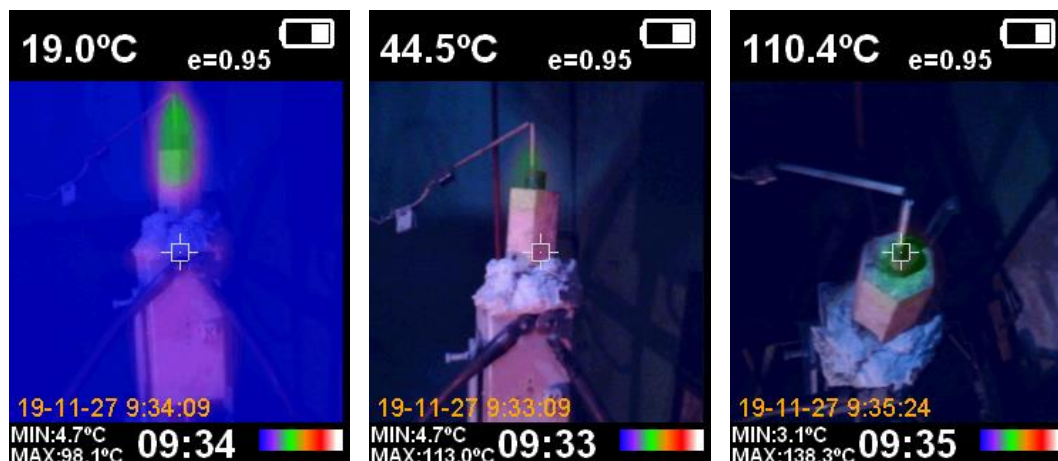


Рисунок 8. Тепловизионное измерение потерь теплоты в процессе нанесения пироуглеродного покрытия

Согласно результатам тепловизионного измерения основные потери теплоты имеют место через отверстие для термопары.

После проведения серии исследований удалось нанести тонкий слой пироуглерода (содержания пироуглерода – 2–7%мас.) на частицы с высокой плотностью (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3).

ВЫВОДЫ

На основе термодинамических расчетов определены оптимальные тепловые параметры процесса нанесения защитного пироуглеродного покрытия на модели, которые благодаря своим физико-химическим характеристикам наиболее приближены к микросферическому ядерному топливу (МТ).

Проведенные экспериментальные исследования указывают на принципиальную возможность нанесения пироуглеродного покрытия на модели микротвэ-

лов SiO_2 , Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 . В дальнейшем данный тип реакторов с ЭТЭС можно будет применять для нанесения покрытий на микросферическое ядерное топливо.

Следующим этапом может быть изучение материаловедческих характеристик полученных покрытий.

Полученные результаты по нанесению пироуглеродного покрытия также имеют перспективу применения в спецметаллургии (получение высокочистых карбидов и чистых элементов путём карботермического восстановления).

Публикация содержит результаты исследований, проведенных по Гранту Президента Украины для молодых учёных по конкурсному проекту № Ф82/209-2019, № госрегистрации: 0119U103428.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теплофизика аварий ядерных реакторов: монография / [А.А. Ключников, И.Г. Шараевский, Н.М. Фиалко и др.]. – НАН Украины, Ин-т проблем безопасности АЭС. – Чернобыль (Киев. обл.): Ин-т проблем безопасности АЭС, 2012. – 528 с. – (Серия Теплофизика атомных электростанций).
2. Беденинг Д. Газоохлаждаемые высокотемпературные реакторы. Пер. с нем. М.: Атомиздат. – 1975. – 224 с.
3. Пономарев-Степной Н.А. Гришанин Е.И. Кухаркин Н.А. Микротвэлами против ядерных катастроф и терроризма / Промышленные ведомости. – №4. – 2001. – 31–34 с.
4. Семейко К.В. Перспективы использования микротвэлов в атомной энергетике / Энергетика и ТЭК. 2015. № 7/8. С. 14–16.
5. Воеводин В.Н. Углерод-графитовые материалы в ядерной энергетике (обзор) / В.Н. Воеводин, Ю.А. Грибанов, В.А. Гурин, И.В. Гурин, В.В. Гуйда // Вопросы атомной науки и техники. 2015. № 2. С. 52–64.
6. Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy Systems / Issued by the OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV International Forum. January 2014. 64 p.
7. Богомоллов В.А., Кожан А.П., Бондаренко Б.И., Ховавко А.И., Семейко К.В. Капсулирование кварцевого песка пироуглеродом в электротермическом псевдооживленном слое / Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 5. – С. 36–40.
8. Семейко К.В. Исследование характеристик и свойств пироуглеродных покрытий / К.В. Семейко // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2018. – № 1. – С. 37–43.

МИКРОТВЭЛ МОДЕЛІНЕ ПИРОКОМІРТЕКТІ ҚОРҒАНЫС ЖАБЫНЫН ЖАЛАТУ ПРОЦЕСІНІҢ КЕЙБІР ЖЫЛУ ФИЗИКАЛЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІН ЗЕРТТЕУ

К.В. Семейко

Украина ҰҒА Газ институты, Киев, Украина

Украина ҰҒА Газ институтында электротермиялық псевдосұйылтылған қабаты бар реакторларда микротвэл моделіне пирокөміртекті қорғаныс жабынын жалату процесінің жылу физикалық ерекшеліктеріне зерттеулер жүргізілді.

Термодинамикалық есептеулер негізінде өзінің физика-химиялық сипаттамаларының арқасында микротвэлге анағұрлым жақын пирокөміртекті қорғаныс жабынын жалату процесінің оңтайлы жылу параметрлері анықталды (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , SiO_2).

Эксперименттер сериясының нәтижесінде электротермиялық псевдосұйылтылған қабаты бар арнайы құрылған зертханалық қондырғыда пирокөміртек жалатылған микротвэл модельдерінің үлгілері алынды.

Кілт сөздер: атом энергетикасы, микротвэлдер, пирокөміртек, электротермиялық псевдосұйылту қабаты, көмірсутекті газдар пиролизі.

**RESEARCH OF SOME THERMOPHYSICAL FEATURES OF THE PROCESS OF PROTECTIVE
PYROCARBON COATING APPLICATION ON A COATED PARTICLE FUEL MODEL**

K. Simeyko

The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Research of thermophysical features of the process of protective pyrocarbon coating application on a coated particle fuel model in the fluidized bed reactors was carried out in Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine.

Based on thermodynamic calculations, the optimal thermal parameters of the process of protective pyrocarbon coating application to models that, due to their physicochemical characteristics, are the closest to coated particle fuel (Dy_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , SiO_2) were determined.

As a result of a series of experiments on specially developed laboratory facility with electrothermal fluidized bed, samples of models of coated particle fuel coated with pyrocarbon were obtained.

Keywords: nuclear energy, coated particle fuel, pyrocarbon, electrothermal fluidized bed, pyrolysis of hydrocarbon gases.